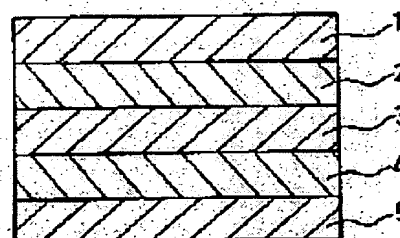


**COLOR SENSOR**

**Patent number:** JP63300576  
**Publication date:** 1988-12-07  
**Inventor:** KURATA TETSUYUKI; TSUNODA MAKOTO; HIZUKA YUJI; ANDO TORAHICO  
**Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
**Classification:**  
**- international:** G01J3/02; G01J3/50; H01L27/14; H01L31/02; H01L31/10  
**- european:**  
**Application number:** JP19870137188 19870529  
**Priority number(s):** JP19870137188 19870529

**Abstract of JP63300576**

**PURPOSE:** To simplify the manufacture of a color sensor and to improve the stability of the operation by inserting first, second organic colorant layers containing specific skeleton between light transmissible first and second conductive materials and further a light transmissible third conductive material between the first and second organic colorant layers. **CONSTITUTION:** A first organic colorant layer 2 inserted between first and second conductive materials 1 and 5 contains at least tetra (4-pyridyl) porphyrin skeleton. A second organic colorant layer 4 contains at least phthalocyanine skeleton. Further, the working functions of the materials 1, 5 are larger than that of a transmissible third conductive material 3 inserted between first and second organic colorant layers 2 and 4. The first and second layers respectively have light absorption peaks at short and long wavelength sides, and further have N- and P-type semiconductor properties. Both have highly efficient photoelectric converting function, and an anisotropic junction is formed at the side in which the lights of the colorant layers are incident. A bias can be eliminated, and substantially all visible light wavelength bands can be identified.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-300576

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>H 01 L 31/10  
G 01 J 3/02  
3/50

識別記号

庁内整理番号

D-7733-5F  
S-8707-2G

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月7日

8707-2G※審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 カラーセンサ

⑯ 特 願 昭62-137188

⑰ 出 願 昭62(1987)5月29日

⑱ 発 明 者 蔵 田 哲 之 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑲ 発 明 者 角 田 誠 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑲ 発 明 者 肥 塚 裕 至 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑲ 発 明 者 安 藤 虎 彦 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 早瀬 憲一  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カラーセンサ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透光性を有する第1、第2の導電材料の間に第1および第2の有機色素層が挿入され、さらに該第1、第2の有機色素層の間に透光性を有する第3の導電材料が挿入されてなるカラーセンサであって、

上記第1の有機色素層が少なくともテトラ(4-ビリジル)ポルフィリン骨格を含み、第2の有機色素層が少なくともフタロシアニン骨格を含み、

上記第1ないし第3の導電材料は上記各有機色素層の光が入射する側の面とは異方接合を形成し、該光入射面の反対側の面とは等方接合を形成するような仕事関数を有するものであることを特徴とするカラーセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はカラーセンサに関し、特に、光の波

長に対する感度の異なる2つのフォトダイオードを作り、それぞれのフォトダイオードの光出力電流を電気回路を用いて信号処理することにより光の波長に対応する出力を得ることのできるカラーセンサに関するものである。

(従来技術)

従来、このようなカラーセンサとしては、例えば半導体を第10図のように配したものがあげられている(鈴木忠二;エレクトロニクス、昭和57年2月号、181-184頁)。

第10図はこの半導体カラーセンサを示す構造図(a)、および等価回路図(b)である。このセンサでは、p型シリコン基板54の上にn型層55、さらにp型層56を作り、電極51、52、および53を設けている。まず、短波長光は上部のpn接合で吸収され、(a)に示すフォトダイオードPD<sub>1</sub>の光電流となる。次に長波長光は下部のnp接合で吸収され、フォトダイオードPD<sub>2</sub>の光電流となる。この結果、(a)に示すような接続として2つのフォトダイオード短絡電流I<sub>1,sc</sub>、I<sub>2,sc</sub>が

得られ、この比  $I_{sc} / I_{sc}$  の値が入射光の波長に対応する。また、ここに用いられる p 型または n 型半導体としては、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、CdS、PbS などの無機の半導体を用いられていた。

一方、有機半導体材料を用いたカラーセンサも提案されている (K. クドウおよび T. モリイズミ (K. Kudo and T. Moriizumi) ; アプライド フিজクス レターズ, 第 39 巻 (8) (Appl. Phys. Lett., 39, (8) 609 頁 (1981))。これは、ITO 基板上に酸化亜鉛膜を設け、その上にメロシアン色素およびローダミン B の有機膜を設け、さらにアルミニウム電極を設けてなるものであり、アルミニウム電極に対して +0.45 V の電圧を印加したときに素子に流れる電流が照射光の波長に依存するというものである。

しかしながら、上記した従来のカラーセンサはいずれも欠点を有している。まず、前者では材料に無機の半導体を用いているため、光の吸収波長域がブロードであり、センサにフィルタを用いね

ばならないことが多く、また無機半導体ではセンサ製造のための工程も複雑なものとなり、高価なものとなっていた。またこれに対し、有機材料を用いるセンサでは製造コストは安価なものとなるが、現在提案されている後者のカラーセンサでは、センサにバイアスを印加する必要があること、最も光起電流が微妙に変化する領域で使用されることから、センサの動作の安定性に問題があり、またセンサの識別可能波長域は 480 nm (ローダミン B の吸収極大波長) から 580 nm (メロシアン色素の吸収極大波長) までであり、全可視光 (大体 400 nm ~ 650 nm) 識別という観点で不十分であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のカラーセンサは以上のように構成されているので、無機材料を用いる場合には製造工程が複雑で高価となり、また有機材料を用いる場合には動作の安定性、全可視光識別という点で不十分であるなどの問題点があった。

この発明は上記のような問題点を解消するため

になされたもので、製造工程が簡単でしかも動作安定性に優れ、全可視光に対し広い波長域に感度を有するカラーセンサを得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係るカラーセンサは、少なくとも一方が透光性を有する第 1、第 2 の導電材料の間に少なくともテトラ (4-ピリジル) ボルフィリン骨格を含む第 1 の有機色素層および少なくともフタロシアニン骨格を含む第 2 の有機色素層を挿入し、さらに該第 1、第 2 の有機色素層の間に透光性を有する第 3 の導電材料を挿入し、上記第 1 ないし第 3 の導電材料を上記各有機色素層の光が入射する側の面とは異方接合を形成し、該光入射面の反対側の面とは等方接合を形成するような仕事関数を有する材料としたものである。

〔作用〕

この発明においては、光電変換材料にそれぞれテトラ (4-ピリジル) ボルフィリン、フタロシアニンを含む 2 つの有機色素層を用いることにより、各有機色素層がそれぞれ短波長側、長波長側

に光吸収ピークを持ち、しかも n 型、p 型半導体的性質を有することから、さらにいずれも高効率の光電変換機能を有し、この各有機色素層の p 型か n 型かの特性と各導電材料の仕事関数の大小とをうまく組合せて各有機色素層の光が入射する側に異方接合を形成することにより、バイアス不用となり動作安定性が向上し、450 ~ 600 nm のほぼ全可視光波長域にわたり識別が可能となる。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を図について説明する。

第 1 図は本発明の一実施例によるカラーセンサの素子断面図であり、図において、1 は第 1 の導電材料、2 は第 1 の有機色素層、3 は第 3 の導電材料、4 は第 2 の有機色素層、5 は第 2 の導電材料である。

この素子では、第 1 の有機色素層 2 が少なくともテトラ (4-ピリジル) ボルフィリン骨格を含み、第 2 の有機色素層 4 が少なくともフタロシアニン骨格を含み、しかも第 1、第 2 の導電材料 1、5 の仕事関数は第 3 の導電材料 3 の仕事関数より

大きい。また、第1の有機色素層2が少なくともフタロシアニン骨格を含む場合には、第2の有機色素層4は少なくともテトラ(4-ビリジル)ポルフィリン骨格を含み、しかも第1、第2の導電材料1、5の仕事関数は第3の導電材料3の仕事関数より小さい。

さらに詳しく説明すると、本実施例で用いるテトラ(4-ビリジル)ポルフィリンは、可視光短波長域(400~440nm)に光吸収ピークを有し、n型半導体的性質(4-ビリジル基存在の効果による)を示し、しかも高効率の光電変換特性を示す色素であり、例えば5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンや、5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンのFe, Co, Ni, Zn, Cu, Mgなどの金属錯体が単独あるいは混合、もしくは高分子マトリックス中に化学的あるいは物理的手法でトラップして用いられる。

またフタロシアニンは、テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンとは逆に可視光長波長域(550~

700nm)に光吸収ピークを有し、p型半導体的性質を示し、しかも高効率の光電変換特性を示す色素であり、例えばメタルフリーのフタロシアニンや、フタロシアニンのFe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Pb, Mn, Agなどの金属錯体が単独あるいは混合、もしくは高分子マトリックス中に化学的あるいは物理的手法でトラップして用いられる。

また、これらの有機色素層の形成には、通常のキャスト法、スピンコート法、真空蒸着法など一般に行なわれている方法がそのまま用いられる。

また、第1図において、第1の有機色素層2の方がテトラ(4-ビリジル)ポルフィリン骨格を含む場合には、第1、第2の導電材料1、5の仕事関数が第3の導電材料3の仕事関数より大きく、第1の導電材料1と第1の有機色素層2、および第3の導電材料3と第2の有機色素層4がいずれも異方接合を形成し、第3の導電材料3と第1の有機色素層2、および第2の導電材料5と第2の有機色素層4がいずれも等方接合を形成するよう

にしなければならない。この条件を満足する第1、第2の導電材料としては、例えばAu, Cr, Pt, Ni, Tiなどの金属や、アクセプタをドーピングした導電性高分子例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの中から単独にあるいは組合せて用いられ、第3の導電材料としては、Al, Inなどの金属や、SnO<sub>2</sub>, ITO, ZnOなどの金属酸化物が用いられる。

また、これとは逆に、第1図において、第1の有機色素層2の方がフタロシアニン骨格を含む場合には、第1、第2の導電材料1、5の仕事関数が第3の導電材料3の仕事関数より小さく、第1の導電材料1と第1の有機色素層2、および第3の導電材料3と第2の有機色素層4がいずれも異方接合を形成し、第3の導電材料3と第1の有機色素層2、および第2の導電材料5と第2の有機色素層4がいずれも等方接合を形成するようにしなければならない。この条件を満足する第1、第2の導電材料としては、例えばAl, Inなどの金属や、SnO<sub>2</sub>, ITO, ZnOなどの金属酸

化物や、ドナーをドーピングした導電性高分子例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの中から単独にあるいは組合せて用いられ、第3の導電材料としては、Au, Cr, Pt, Ni, Tiなどの金属が用いられる。

なお、第1図において、センサ上の光照射が第1の導電材料1側から行なわれる場合には第1の導電材料1が、第2の導電材料5側から行なわれる場合には第2の導電材料5が、それぞれ透光性を有するものでなければならないことは言うまでもない。

次に本実施例によるカラーセンサの動作原理を、第1の有機色素層2の方がテトラ(4-ビリジル)ポルフィリン骨格を含み、光照射が第1の導電材料1側から行なわれる場合を例にとって説明する。

第1、第2の有機色素層2、4はそれぞれn型、p型であり、その光電変換スペクトルはそれぞれ波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ に極大を持ち、そのスペクトルはお互いに重ならないがそのすそ領域で接しているものとする。この様子を第2図に示す。

このように素子を構成したとき、本素子は従来より提案されている有機光電変換素子を直列に配置したものであることがわかる。すなわち第1、第3の導電材料1、3と第1の有機色素層2からなる部分は波長 $\lambda_1$ の光に対して第1の導電材料1側に負の光起電力を生ずる。また、第2、第3の導電材料5、3と第2の有機色素層4からなる部分は波長 $\lambda_2$ の光に対して第2の導電材料5側に正の光起電力を生ずる。このとき、光は第1の導電材料1側から照射されるが、波長 $\lambda_2$ の光が入射したとき第1の有機色素層2はこれを感じることなく透過し、ほとんど減光することなく第2の有機色素層4に到達する。従って、波長 $\lambda_1$ から $\lambda_2$ まで光量一定のもとに連続的に変化する入射光に対して第3の導電材料3を基準にとった第1、第2の導電材料1、5上に現れる光起電力の様子は、第3図のようになる(Ⅱは第1導電材料側、Ⅲは第2導電材料側)。

そこで、第3の導電材料3を接地し、第1の導電材料1および第2の導電材料5からの出力を対

数圧縮回路に導き、その後オペアンプ増幅器の(+) (-) 入力に入力すれば、第4図のような波長特性を持つ出力が得られ、これによって入射光の波長を $\lambda_1$ から $\lambda_2$ の範囲で特定することが可能となる。

この動作原理により、安価な有機材料系であるn型ポルフィリン系色素とp型フタロシアニン系色素とを用いて、実動作可能でしかも高感度で信頼性、安定性などに優れた特性を示すカラーセンサが可能となった。

なお、上記動作原理において、第1の有機色素層2の方がフタロシアニン骨格を含む場合も、原理自身は上記と同様であり、光起電力の出力の極性が反転するのみである。

以下、具体例にてさらに詳細に説明する。

#### 具体例1

第5図に示すように、Cr-Au15を真空蒸着(厚さそれぞれ800Åと1000Å)した青板ガラス10基板上に、フタロシアニンのNi錯体14を約1000Åの厚さで真空蒸着し、その上にスパッ

タリング法でSnO<sub>2</sub>膜13(面抵抗約200Ω/□)を形成し、次いで5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンのZn錯体12を約700Åの厚さで真空蒸着し、さらにその上にAu11を透過率約70%(at 550nm)になるように真空蒸着して、カラーセンサ1を得た。

#### 具体例2

第6図に示すように、具体例1で用いた基板上に、電解重合法でClO<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーパしたポリピロール膜26を約3000Åの厚さで設け(H.コエヅカ(H.Koezuka)等;ジャーナルオブアプライドフィジックス、第54巻、2511頁(J. Appl. Phys., 54, 2511 (1983))、この上にメタルフリーのフタロシアニン24を約1500Åの厚さで真空蒸着し、その上にAl(A1:O<sub>3</sub>)23を透過率約60%(at 550nm)になるように真空蒸着し、次いで5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリン22のクロロホルム溶液をスピンコート法により膜厚約1000Åで形成し、さらにその上にAu21を透過率約70%(at 550nm)になるよう

に真空蒸着して、カラーセンサ2を得た。

#### 具体例3

第7図に示すように、ITO基板10、35(面抵抗50Ω/□)上に、ポリ塩化ビニル(PVC)と5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリン(重量比で30:70)34のテトラヒドロフラン溶液をスピンコート法により膜厚約2000Åで形成し、その上にAu33を透過率約70%(at 550nm)になるように真空蒸着し、次いでメタルフリーのフタロシアニン32を約1000Åの厚さで真空蒸着し、さらにAl31を透過率約60%(at 550nm)になるように真空蒸着して、カラーセンサ3を得た。

以上の具体例1ないし3で得たカラーセンサ1ないし3を第8図に示すように接続し、センサの上方からそれぞれ光照射を行なった。光照射はタングステンランプを用い、分光器(ニコン社製:モノクロメータG-250)を通して、波長域400nm~650nmで行なった。各センサについて、第8図の対数圧縮回路およびオペアンプ

6のゲインを調節したところ、いずれのセンサも光照射波長域が大体450nm～600nmの範囲では、第9図に示すように良好な波長・出力電圧特性が得られた。

また、カラーセンサ1ないし3をそれぞれシリコン系樹脂でモールドし、上記特性の経時変化を測定した。いずれのカラーセンサも、少なくとも4ヶ月間はほとんど経時変化は認められなかった。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、第1、第2の導電材料の間にテトラ(4-ピリジル)ボルフィリン骨格を含む第1の有機色素層およびフタロシアニン骨格を含む第2の有機色素層を挿入し、さらに該第1、第2の有機色素層の間に第3の導電材料を挿入し、上記第1ないし第3の導電材料を上記各有機色素層の光が入射する側の面と異方接合を形成するような仕事関数を有する材料としたので、それぞれ短波長側、長波長側に光吸収ピークを持ち、いずれも高効率の光電変換機能を有

する2つの光電変換層を構成することができ、バイアス不用で動作安定性などに優れ、450～600nmのほぼ全可視光波長域にわたり識別が可能なカラーセンサが安価に得られる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるカラーセンサの素子断面図、第2図は波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ に極大を持つ第1、第2の有機色素層の光電変換スペクトルを示す図、第3図は各有機色素層により発生する光起電力スペクトルを示す図、第4図は本発明によるカラーセンサの出力特性を示す図、第5図、第6図、第7図はそれぞれ本発明の具体例1、2、3により作成したカラーセンサの断面図、第8図は本発明の一実施例によるカラーセンサの出力を取り出すための素子接続図、第9図は本発明の一実施例によるカラーセンサの波長・出力電圧特性を示す図、第10図は従来の半導体カラーセンサを示す図である。

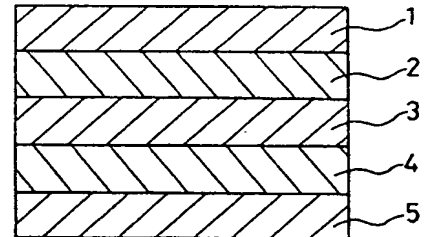
1…第1導電材料、2…第1有機色素層、3…第3導電材料、4…第2有機色素層、5…第2導

電材料。

なお図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

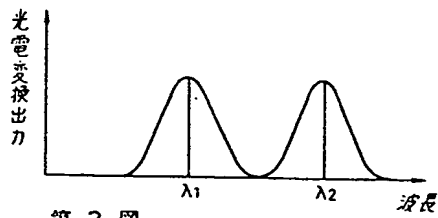
代理人 早 瀬 憲 一

第1図

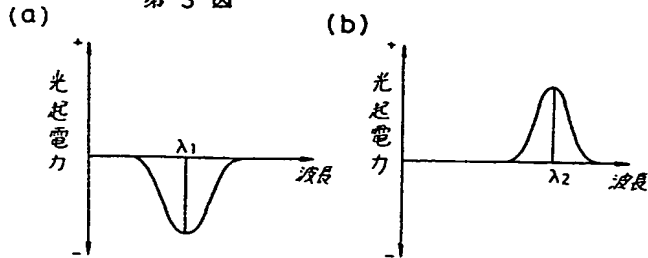


- 1: 第1導電材料
- 2: 第1有機色素層
- 3: 第3導電材料
- 4: 第2有機色素層
- 5: 第2導電材料

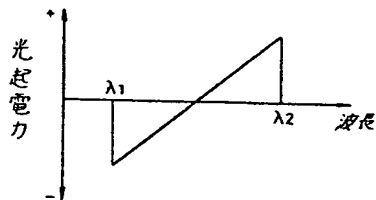
第 2 図



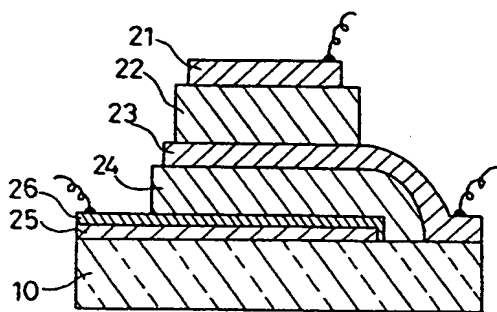
第 3 図



第 4 図

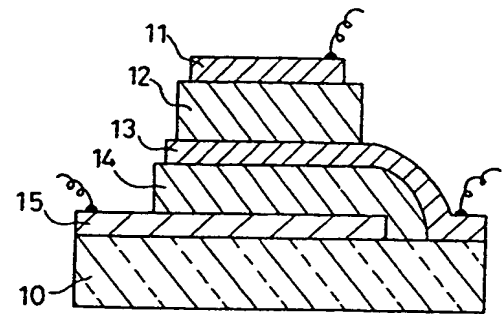


第 6 図



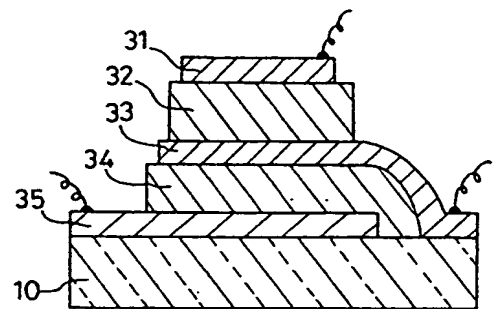
21: Au  
22: 5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ホルフィリン  
23: Al  
24: メタルフリー-フタロシアニン  
25: Cr-Au  
26: ポリピロール

第 5 図



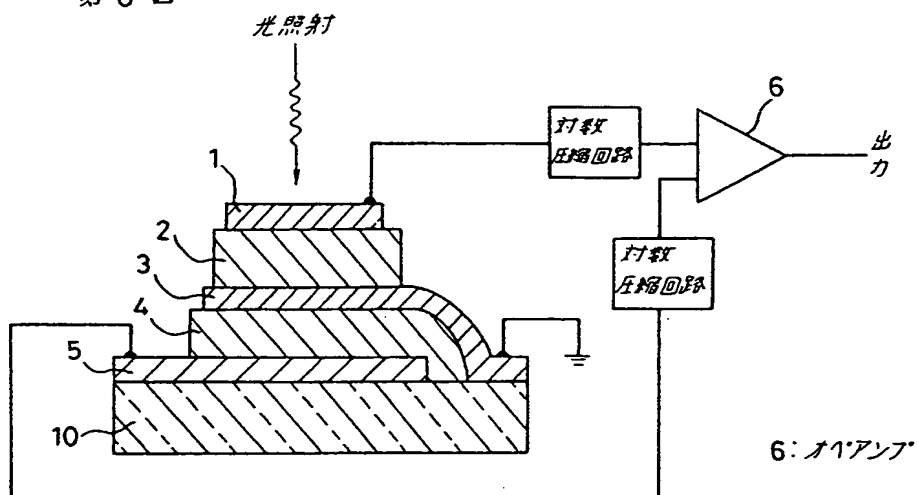
10: 基板ガラス  
11: Au  
12: 5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ホルフィリン・Zn  
13: SnO<sub>2</sub>  
14: フタロシアニン・Ni  
15: Cr-Au

第 7 図

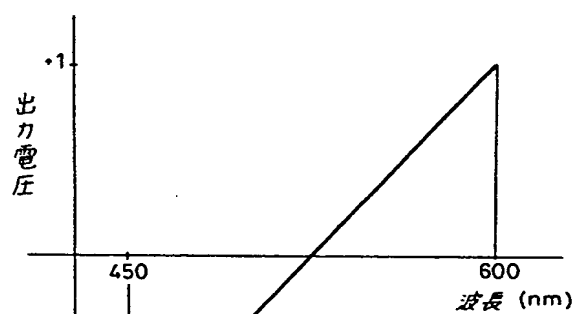


31: Al  
32: メタルフリー-フタロシアニン  
33: Au  
34: PVC/5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ホルフィリン  
35: ITO

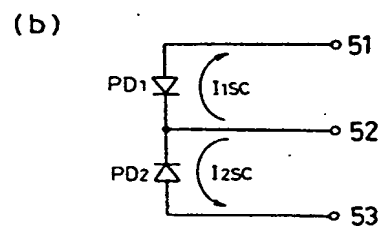
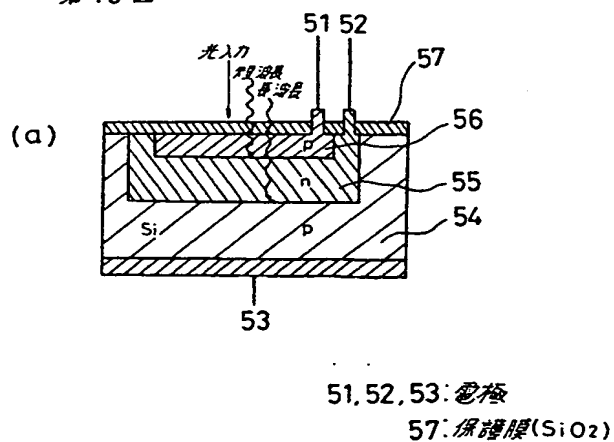
第8図



第9図



第10図





第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 27/14

31/02

識別記号

庁内整理番号

C-7525-5F

K-7525-5F

A-6851-5F

手続補正書 (自発)

昭和63年 7月 8日

特許庁長官 殿

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第11頁第12行の「減光」を「減光」に訂正する。

以 上

1. 事件の表示

特願昭62-137188号

2. 発明の名称

カラーセンサ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称 (601)三菱電機株式会社

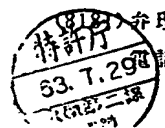
代表者 志岐守敬

4. 代理人 郵便番号 532

住 所 大阪市淀川区宮原4丁目1番45号

新大阪八千代ビル

氏 名 特許代理人 早瀬憲一



電話 06-391-4128

